

(37) 63

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-118636

(43)Date of publication of application : 28.04.1994

(51)Int.Cl.

G03F 7/004

G03F 7/027

(21)Application number : 04-264784

(71)Applicant : BROTHER IND LTD

(22)Date of filing : 02.10.1992

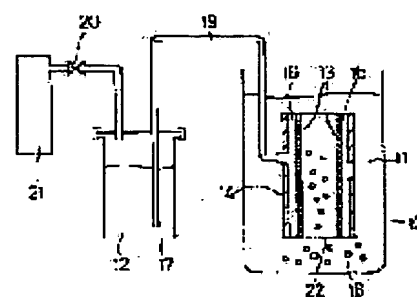
(72)Inventor : HATTORI YASUHIRO

## (54) PRODUCTION OF PHOTSENSITIVE MICROCAPSULE

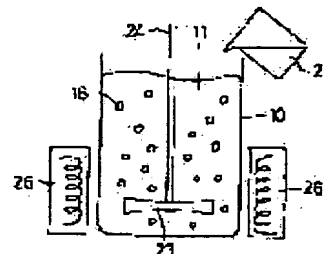
## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To uniformize grain sizes and to obtain images having good quality by emulsifying and dispersing a hydrophobic material consisting of a photosensitive material and an image forming material into water by a film emulsification method, then forming film walls consisting of a resin, etc., around the liquid drops of this hydrophobic material.

**CONSTITUTION:** Gaseous nitrogen is sent to a hermetic container 17 and is pressurized when a valve 20 opens. The hydrophobic material 12 is then sent through a transporting pipe 19 into a reaction vessel 10 and is supplied to a packing part 16 between an outside wall 14 and a porous glass film 13. Further, the hydrophobic material 12 is extruded out into the inside 22 of the cylinder of the glass film 13 through the pores of the porous glass film 13. An O/W type emulsion dispersed with the oil drops 18 is produced in the reaction vessel 10 at this time. A wall material 25 for constituting the film walls is added to a water phase 11 of the O/W type emulsion. Further, an acidic catalyst is added thereto to adjust its pH to 5 to 6, The temp. of the emulsion is maintained 40 to 60°C by a heater 26 and film walls consisting of an amino resin are formed around the hydrophobic material 18 after several hours.



(a)



(b)

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-118636

(43)公開日 平成6年(1994)4月28日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 F 7/004

7/027

識別記号

5 1 4

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21)出願番号

特願平4-264784

(22)出願日

平成4年(1992)10月2日

(71)出願人 000005267

ブラザー工業株式会社

愛知県名古屋市長区瑞穂区苗代町15番1号

(72)発明者 服部 康弘

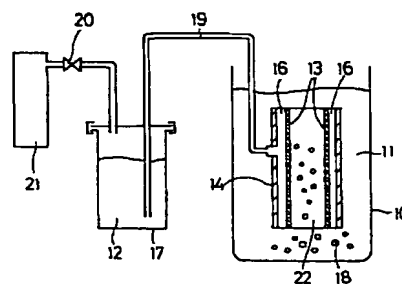
名古屋市長区瑞穂区苗代町15番1号ブラザー工業株式会社内

(54)【発明の名称】 感光性マイクロカプセルの製造方法

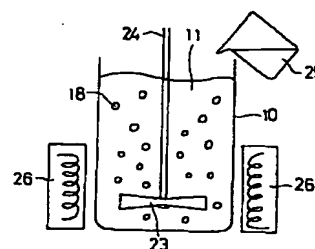
(57)【要約】

【目的】 顔料等の画像形成物質を確実に内包し、良質な画像を形成することが可能な感光性マイクロカプセルが得られる製造方法を提供すること。

【構成】 本発明の感光性マイクロカプセルの製造方法は、重合性化合物等の感光性物質と顔料等の画像形成物質からなる疎水性物質を膜乳化法によって水中に乳化分散させた後、疎水性物質の液滴の周囲に樹脂などからなる膜壁を形成する。



(a)



(b)

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合性化合物等の感光性物質と顔料等の画像形成物質からなる疎水性物質を膜乳化法によって水中に乳化分散させた後、前記疎水性物質の液滴の周囲に樹脂等からなる膜壁を形成することを特徴とする感光性マイクロカプセルの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、マイクロカプセル、詳しくは画像を形成するために用いられ、光に反応して機械的強度が変化する感光性マイクロカプセルの製造方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】従来、カラー前駆物質と感光性物質を内包した画像形成用マイクロカプセルを用いて、紙などに画像を形成するカラー画像形成方法が特開昭59-30537号公報に開示されている。

【0003】しかし、この画像形成方法においては、カラー前駆物質と反応して発色する顕色物質が予めコーティングされている、いわゆる特殊紙に限り画像を形成することができた。そのため、普通紙に画像を形成する方法が望まれていた。そこで本出願人らは、重合性モノマーなどからなる感光性物質と、有色染料あるいは顔料などの画像形成物質からなる芯物質が内包されたマイクロカプセルを提案している。

【0004】このマイクロカプセルは、光に反応して感光性物質が重合し、機械的強度が変化する。その強度の差によって、前記画像形成物質の放出量が制御されることによって普通紙に画像が形成するものである。

【0005】このマイクロカプセルの製造方法は、それ自体は特に限定されるものではなく、公知のマイクロカプセルの製造方法である、コアセルベーション法、インサイチュー（*in-situ*）重合法、界面重合法などの中から選択することができる。

【0006】しかし、コアセルベーション法は、カプセルの膜の耐水性が劣っており、また界面重合法はカプセルの膜厚が制限されるなどの問題があった。一方、インサイチュー（*in-situ*）重合法は、アミノ・アルデヒド樹脂などの安価な原料を使用でき、耐水性に優れた膜壁が形成できるなどの利点がある。

【0007】したがって本出願人らは、前記芯物質を疎水性物質から構成し、芯物質をポリビニルアルコールなどの乳化剤を用いて水中に乳化し、*in-situ*重合法によって芯物質の液滴の周囲にアミノ・アルデヒド樹脂からなる膜壁を形成して得られたマイクロカプセルを特願平4-179754号の願書に添付した明細書及び図面にて提案している。

##### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の提案の方法で作製された感光性マイクロカプセルは、そ

の粒子の直径（以下粒径）が均一でなく、分布が広がった。例えば、平均の粒径が10 $\mu$ mであっても、1 $\mu$ m程度の小さい粒子と、30 $\mu$ m以上の大きな粒子も多数存在していた。

【0009】粒径30 $\mu$ m以上のマイクロカプセルが存在すると、粒径が大きいマイクロカプセルは破壊され易いために、保存中に誤って破壊されて装置内部が汚れたり、出力される画像の白地にかぶりが生じるという問題があった。

【0010】また、小さなマイクロカプセルは、その粒径に応じて内包される芯物質の量が少ないのは当然であるが、特に粒径が約3 $\mu$ m以下の粒子には画像形成物質がほとんど内包されなかった。

【0011】これは、画像形成物質が少なくとも顔料を含み、かつ顔料は芯物質中に溶解するのではなく、一定の大きさを維持して分散しているために生ずるもので、顔料が内包されていないマイクロカプセル、例えば広く用いられているノーカーボン紙のマイクロカプセル、および前記特開昭59-30537号公報に開示されたマイクロカプセルなどには存在しなかった新たな問題である。

【0012】このように、前記の感光性マイクロカプセルに1 $\mu$ m程度の小さな粒子が多数存在すると顔料が少ないために、得られる画像の濃度が不足するという重大な問題を生じていた。このため、このように微少なマイクロカプセルは濾過などによって抽出、除外する必要があり、製造工程が複雑になり、コストの上昇を招いていた。

【0013】本発明は、上述した問題点を解決するためになされたものであり、粒径が均一で、顔料などの画像形成物質を確実に内包し、良質な画像を形成することが可能な感光性マイクロカプセルが得られる製造方法を提供することを目的としている。

##### 【0014】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために本発明の感光性マイクロカプセルの製造方法は、重合性化合物等の感光性物質と顔料等の画像形成物質からなる疎水性物質を膜乳化法によって水中に乳化分散させた後、前記疎水性物質の液滴の周囲に樹脂等からなる膜壁を形成している。

【0015】膜乳化法とは、宮崎工業試験場において考え出されたもので、細孔が多数形成された多孔質ガラスを介して、一方に親水性物質、他方に疎水性物質を供給して、圧力によって親水性物質を細孔中を通過させて疎水性物質側に押し出すことによりW/O型エマルジョンを、あるいは逆に疎水性物質を細孔中を通過させて疎水性物質側に押し出すことによりO/W型エマルジョンを作製する方法である。

##### 【0016】

【作用】上記の構成を有する本発明の感光性マイクロカ

プセルの製造方法によれば、膜乳化法によって乳化されるので、得られるエマルジョンの粒径は、用いる多孔質ガラスの細孔によって規制され、均一性が高い。特に多孔質ガラスの細孔よりも小さい粒径の疎水性の油滴はほとんど存在しない。

【0017】その後、前記疎水性の芯物質の周囲に樹脂などからなる膜壁が形成されるので、粒径の分布が狭く、顔料が確実に内包され、濃度やコントラストの優れた良質の画像を形成可能な感光性マイクロカプセルを得ることができる。

【0018】

【実施例】次に本発明の感光性マイクロカプセルの製造方法を説明する。

【0019】先ず始めに、O/W型エマルジョンの分散相となる疎水性物質が調整される。この疎水性物質は、最終的にはマイクロカプセルの内包物となるべき物質で、感光性物質と画像形成物質が均一に混合されて得られる。感光性物質は、光に反応して硬化あるいはゲル状になる物質であり、具体的にはラジカル重合性不飽和基含有化合物と光重合開始剤とからなっている。

【0020】ラジカル重合性不飽和基含有化合物はモノマーでもポリマーでもオリゴマーでもコポリマーでもトリポリマーでも構わない。例えば、N-ビニル-2-ピロリドン、ビスフェノールAジアクリレートおよびメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレートおよびメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートおよびメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートおよびメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートおよびメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびメタクリレート、オリゴエステルアクリレートおよびメタクリレート等が挙げられる。又、これらのラジカル重合性不飽和基含有化合物は単独であってもよいし、あるいは2種以上を混合したものでもよい。

【0021】また光重合開始剤はベンゾフェノン、ベンジル、キサントン、チオキサントン、アントラキノン等の芳香族カルボニル化合物、アセトフェノン、等のアセトフェノン類、ペンゾイルパーオキシド、3, 3', 4, 4'-テトラ(ターシャリブチルベンゾフェノン)等の有機過酸化物、ジフェニルヨードニウムブロマイド、ジフェニルヨードニウムクロライド等のジフェニルハロニウム塩、四塩化炭素、四臭化炭素等の有機ハロゲン化合物、2, 4, 6-置換-S-トリアジン類、2, 4, 5-トリアリーリミダゾール2量体、アゾ化合物、染料ポレート錯体、鉄アレーン錯体、チタノセン化合物等が上げられる。又、これらの光重合開始剤は単独であってもよいし、あるいは2種以上を混合したものでもよい。

【0022】画像形成物質は、少なくとも有機顔料あるいは無機顔料からなるが、染料が含まれていてもよい。

顔料としては、モノアゾ系顔料、ジスアゾ系顔料、アゾレーキ顔料、キナクリドン系顔料、ペリレン系顔料、アンスラピリミジン顔料、イソインドリノン系顔料、スレン系顔料、フタロシアニン系顔料、カーボンブラック、ベンガラ、黄鉛、黄土、カドミウムレッド、群青、コバルトブルー、クロムグリーン等があげられる。染料は、ロイコ染料、キサンテン系染料、クマリン系染料、メロシアニン系染料、チアジン系染料、アジン系染料、メチン系染料、オキサジン系染料、フェニルメタン系染料、シアニン系染料、アゾ系染料、アントラキノン系染料、ピラゾリン系染料、スチルベン系染料、キノリン系染料などがある。

【0023】次に、脱イオン水に親水性界面活性剤を加えてエマルジョンの連続相となるべき親水性物質を準備する。この親水性界面活性剤はO/W型エマルジョンを得るための乳化助剤として用いられるもので、非イオン系あるいはイオン系の各種界面活性剤の中から、用いられる疎水性物質にあわせて選択される。

【0024】次に、O/W型エマルジョンを作製する膜乳化法を図1(a)を用いて説明する。

【0025】ビーカー等の反応容器10の内部に、円筒状の多孔質ガラス膜13を含む乳化器14が備えられ、かつ先に説明した親水性物質11が前記乳化器14の上部まで満たされている。

【0026】前記芯物質となる疎水性物質12が、前記反応容器10とは別個の密封容器17に準備される。この密封容器17には窒素ボンベ21が接続されており、両者の間には、バルブ20が設けられている。

【0027】前記バルブ20が開になると、窒素ガスが密封容器17に送られる。このため密封容器17内が加圧され、疎水性物質12が輸送パイプ19を通して、前記反応容器10内部に送られ、反応容器の外壁14と多孔質ガラス膜13の間の充填部16に供給される。さらに疎水性物質12は、孔質ガラス膜13の細孔を通して、ガラス膜13の円筒の内部22、つまり親水性物質が満たされた部分に押し出される。

【0028】この結果、反応容器10中において、親水性物質中に疎水性物質の油滴18が分散された、O/W型エマルジョンが作製される。

【0029】次に図1(b)に示すように、反応容器10から膜乳化器14を取り外し、かくはん羽根23が先端に設けられた回転式攪はん器24を設置する。

【0030】O/W型エマルジョンの水相11に、膜壁となる壁材料25を加える。

【0031】膜壁は、特に制限されないが、芯物質の保存性に優れたアミノ・アルデヒド樹脂が望ましい。アミノ・アルデヒド樹脂とは、メチロール尿素、チオ尿素、アルキル尿素、エチレン尿素、メラミン、メチロールメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン等から選択されたアミノ化合物と、ホルムアルデヒド、アセトア

ルデヒド、グルタルアルデヒド、パラホルムアルデヒド、クロトンアルデヒド、ベンズアルデヒド等から選択されたアルデヒド類とを重縮合することにより得られる樹脂である。特にメラミン・ホルムアルデヒド樹脂および尿素・ホルムアルデヒド樹脂が好適である。前記壁材料25は、これらの樹脂の初期縮合体の水溶液を用いればよい。

【0032】さらに、酸性触媒、具体的には $\text{NH}_4\text{Cl}$ などを加えてpHを5~6に調整し、攪はんしつつ、ヒータ26によって温度を40~90℃に保つ。数時間後、疎水性物質18の周囲にアミノ樹脂からなる膜壁が形成される。この後、pHを8に調整し、冷却して濾過洗浄すると、疎水性物質を芯物質として、その周囲にアミノ樹脂からなる膜壁が形成された感光性マイクロカプセルの分散液が得られる。

【0033】次に具体例を記述するが、本発明はこの具体例に限定されるものではなく、これまでに記述された範囲で、用いられる材料物質、その量比および作製条件を変更しても実施可能である。

【0034】次に本発明の感光性マイクロカプセルの製造方法の具体例を説明する。

【0035】具体例

これは、イエローの顔料と波長450nm付近の光に感光感度を持つ感光性物質からなる芯物質の周囲に、メラミン樹脂からなる壁材が形成された、イエロー画像形成用マイクロカプセルの作製方法である。

【0036】ポリエチレングリコールジアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを1:1に配合したものを100重量部と、2,2-ジメチル-2-モルフォリノー-4-メチルチオアセトフェノン(2重量部と、2,4-ジエチルチオキサントンを2重量部と、3-テノイル-7-ジメチルアミノクマリンを0.5重量部と、ジスアゾ系イエロー顔料を1重量部を混合した物を5分間超音波分散し、100℃で10分間加熱することにより芯物質となる疎水性物質を得た。

【0037】次に日本合成化学製ゴーセノールNL-05(PVA:ポリビニルアルコール)5%水溶液300重量部と、前記芯物質100重量部を混合して、エマルジョンの連続相となる親水性物質を得た。

【0038】平均粒径5 $\mu\text{m}$ の細孔が設けられた多孔質ガラス膜を用いて、前記膜乳化法によってO/Wエマルジョンを得た。

【0039】このエマルジョンに膜壁となるメラミン・ホルマリン初期縮合物を30重量部加えた。メラミン・ホルマリン初期縮合物は、メラミンと37%ホルムアルデヒド水溶液と水を1:3:5の重量比で混合して、水酸化ナトリウムでpH9に調整して15分間加熱して得られた。

【0040】この後、pH5に調整して80℃で4時間、攪はんしながら反応させ、イエローの感光性マイク

ロカプセルの分散液を得た。

【0041】この分散液の一部を取り出して顕微鏡で観察したところ、マイクロカプセルが凝集することなく分散しており、またほとんど全てのマイクロカプセルがイエロー色をしていた。レーザー回折式粒度分布計によって、このマイクロカプセル分散液の粒度分布を測定したところ、平均粒径は6.5 $\mu\text{m}$ で、3 $\mu\text{m}$ から12 $\mu\text{m}$ までの間に全ての粒子が分布していた。

【0042】比較例

日本合成化学製ゴーセノールNL-05(PVA:ポリビニルアルコール)の5%水溶液300重量部と具体例と同様に調整された疎水性の芯物質100重量部を混合し、ホモジナイザーによって5000rpmで5分間回転させたところ、水中に疎水性物質が乳化されたO/W型エマルジョン分散液が得られた。

【0043】このエマルジョンに具体例と同様に、膜壁となるメラミン・ホルマリン初期縮合物を30重量部加えた。メラミン・ホルマリン初期縮合物は、メラミンと37%ホルムアルデヒド水溶液と水を1:3:5の割合で混合して、水酸化ナトリウムでpH9に調整して15分間加熱して得られた。

【0044】この後、pH5に調整して80℃で4時間攪はんしながら反応させ、イエローの感光性マイクロカプセルを得た。

【0045】この分散液の一部を取り出して顕微鏡で観察したところ、約3 $\mu\text{m}$ 以下で無色の粒子が多量に含まれていた。レーザー回折式粒度分布計によって、このマイクロカプセル分散液の粒度分布を測定したところ、平均粒径は7.2 $\mu\text{m}$ で1 $\mu\text{m}$ から30 $\mu\text{m}$ までの間に全ての粒子が分布していた。

【0046】画像による評価

具体例および比較例の感光性マイクロカプセルの画像による評価を以下のようにおこなった。

【0047】暗所において、具体例の感光性マイクロカプセルの分散液に高分子水溶液からなるバインダーを添加しパーコータによって、厚さ0.1mm、A4板サイズのPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルムの上に、膜厚30 $\mu\text{m}$ になるように塗工した後、乾燥させて感光媒体1を得た。同様に比較例の感光性マイクロカプセルの分散液から感光媒体2を得た。次にブルー色のフィルターを介して、原稿の透過光によって、それぞれの感光媒体を露光した。原稿は電子写真学会テストチャートNo.1-Tを用いた。各感光媒体をA4サイズ普通紙(三菱製紙製コピー用紙)と重ね合わせて、200kg/cm<sup>2</sup>で加圧して、普通紙上に画像を得た。

【0048】反射濃度計を用いて、この画像の白地部分の最低濃度(Dmin)、および画像部分の最高濃度(Dmax)を測定した結果を図2に示す。

【0049】最低濃度は、感光媒体1では十分に低いが、感光媒体2ではかなり高く、いわゆる地かぶりを生

じている。また、最高濃度は感光媒体1の方が高く、したがって最高濃度と最低濃度の差、つまり画像コントラストも感光媒体1の方がはるかに大きい。

【0050】したがって、比較例のマイクロカプセルよりも、具体例のマイクロカプセルは良質な画像を形成することができると言える。

【0051】

【発明の効果】以上説明したことから明かなように、本発明の感光性マイクロカプセルの製造方法を用いれば、粒径の分布が狭く均一で、顔料などの画像形成物質が確実に内包された、良質な画像を形成できる感光性マイクロカプセルを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

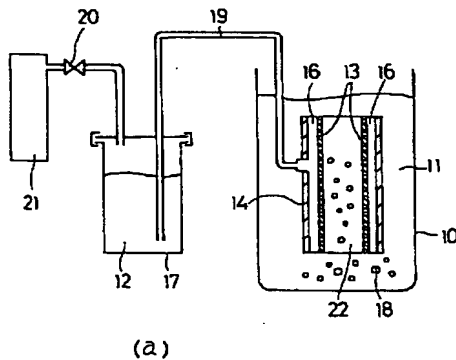
【図1】本発明の感光性マイクロカプセルの製造方法に用いられる装置を示す図である。

【図2】マイクロカプセルが塗工された2種類の感光媒体の画像濃度の測定結果を対応させて表した図である。

【符号の説明】

- 10 反応容器
- 11 親水性物質（水相）
- 12 親油性物質
- 13 多孔質ガラス膜
- 25 壁材料

【図1】



【図2】

	最低濃度 ( $D_{min}$ )	最高濃度 ( $D_{max}$ )
感光媒体1 (具体例)	0.06	1.34
感光媒体2 (比較例)	0.32	1.21

